

초음파를 이용한 활성이 큰 Organic Anions 의 제법

韓 秉 熙

충남대학교 이과대학 화학과

(1985. 3. 18 접수)

Sonochemical Preparation of Highly Active Organic Anions

Byung Hee Han

Department of Chemistry, Chungnam National University,

Daejeon 300-31, Korea


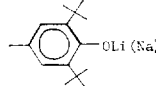

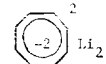
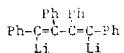
(Received March 18, 1985)

Na, Li 이나 Zn, Mg 과 같은 금속이 유기 작용기와의 반응시 문제점은 반응속도가 급격히 감소되어 가거나 반응 초기단계에서 inert 하다는 것과 반응이 완결되지 않고 도중에 중단되는 경우이다. Na 과 bulky 한 group 이 치환되어 있는 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol 과의 tetrahydrofuran (THF) 용매하에서의 수소의 발생은 극히 미량이나 초음파(50KHz)에 의하여 두드러진 가속반응이 진행됨을 관찰할수 있었다.

같은 조건하에서 rapid stirring 할 경우에는 15 시간 후에도 반응이 완결되지 않는데 이는 Na 표면이 생성물질에 의하여 coating 되기 때문이라 믿어지며 따라서 남아있는 금속에 의하여 원하는 연속반응에서 부반응을 야기 시킨다.

초음파에 의한 가속은 초음파적 degassing 효과와 금속표면의 cleaning 효과 라고 보고 된바 있다<sup>1</sup>. 이러한 견해는 Moriguchi 에 의한 Zn 또 는 CaCO<sub>3</sub>의 염산과의 반응시 발생하는 H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>의 초음파적 제거 연구와도 일치한다<sup>2</sup>. 이와 같이 금속이나 고체가 관여하는 "surface reaction"은 금속 표면의 활속을 유지 시키지 못하는 경향이 있다. 이러한 불리한 점을 극복하기 위하여서는 금속을 작은 입자로 분쇄시키고 반응이 일어나는 동안 금속표면을 활성화 시켜 주는 것이 이상적이다. 불균일 반응 (heterogeneous reaction)에서 초음파는 이러한 역할을 하

Table. Sonochemical Preparation of Highly Active Organic Anions

Organic substrate	Metal	Solvent	Organic Anions
	Li, Na	THF	
	Li	THF <sub>d-9</sub>	
Ph-C≡C-H	Li	THF	
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	Mg	THF	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> MgBr
BrCH <sub>2</sub> COOEt	Zn	Dioxane	EtCOOCH <sub>2</sub> ZnBr

1. All reaction were run for 15 min. under an atmosphere of nitrogen. 2. Identified by NMR. 3. A 0.01 mol: 0.01 mol ratio of organic substrate: metal was employed in 10ml dry THF. 4. Lithium wire (1/8"×1/4"), Mg ribbon, Na lot and Zn dust were used.

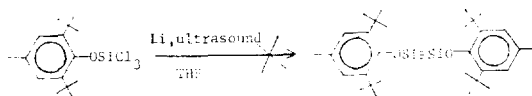
는 것으로 추측된다. 초음파 유기반응의 응용은 이러한 장점을 이용한 것이며<sup>3</sup> 몇가지 reactive intermediate인 유기 음이온의 초음파적 생성은 Table 같다.

전형적인 초음파 반응을 2,6-di-*t*-butyl-4-methyl phenoxide 이온 생성에서 실시한 실험방법을 소개하면 잘 건조된 100ml single neck 둥근 바닥 후라스크에 N<sub>2</sub>을 채우고 2.2g(0.01mol)

phenol 유도체, 10ml의 무수 THF, 0.239(0.01 mol)의 Na를 가한후 초음파 세척기 (50KHz, 117V, 150W, 50/60Hz)의 수조에 물의 높이와 반응물질의 높이가 같은 위치에 후라스크를 고정시키고 초음파를 통과 시킨다.

강한 Cavitation 현상이 일어나며 반응이 격렬하게 일어나며 30분후 반응이 완결된다. 초음파를 통과시키지 않을경우 H<sub>2</sub>발생량은 급격히 감소되며 은백색의 Na 표면에 생성물질에 의한 얇은 피막이 쌓여 rapid stirring 이나 heating 등의 전형적인 방법에 의하여는 반응을 완결시키지 못한다. Grignard 반응<sup>4</sup>과 Reformatsky 반응<sup>5</sup>에서의 성공적인 초음파적 유기물 합성의 장점이 입증된 바와같이 bulky 한 phenoxide ion을 SiCl<sub>4</sub>과 반응시켜 trichloro-2,6-di-*t*-butyl-4-methyl-phenylsilane 을 95%의 높은 수율을 얻

을 수 있었으나 Li에 의한 규소-규소 3중결합 생성반응은 일어나지 않았다.



### 인용문헌

1. B. Brown and J.E. Goodman, *High Intensity Ultrasonics*, Iliffe, p.203, London (1965).
2. N. Moriguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **54**, 949 (1933).
3. B.H. Han, *Progress Chemistry and Chemical Industry*, **23**, p.634 (1983).
4. Unpublished result.
5. B.H. Han and P. Boudjouk, *J. Org. Chem.*, **47**, 5030 (1982).